

令和 2 年 5 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18937

研究課題名（和文）臨界現象を利用したゼロ応力ヒステリシス超弾性材料の創成

研究課題名（英文）Generation of zero-hysteresis superelastic alloys by using critical phenomenon

研究代表者

田原 正樹（Tahara, Masaki）

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：80610146

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、不純物元素による臨界現象を利用して応力ヒステリシスが極めて小さい超弾性合金の創成を目指すものである。本研究では多くの元素に対して固溶限界濃度が大きいチタン系合金を利用して実験を行った。その結果、侵入型不純物原子（酸素や窒素）を添加したチタン合金では応力ヒステリシスが10MPa程度まで小さくなることを見出した。これらの合金では応力誘起マルテンサイト変態に従来とは異なるユニークな挙動が現れることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超弾性材料における応力ヒステリシス低減は実用上非常に有用であることから、これまでに様々な取り組みが行われてきた。本研究では意図的に不純物を添加することにより、本来は一次相変態である応力誘起マルテンサイト変態を二次相変態的挙動へと変化させることを目指した。このような取り組みはこれまでにほとんど行われておらず、本研究の成果は高い学術的価値を有するものと考えられる。また、今後の展開により新たな機能性材料の創出につながる成果も得られており、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：The objective of this project was to generate the superelastic alloys with a quite small stress-hysteresis by using a critical phenomenon introduced by impurities. In this project, therefore, the Ti-based alloy which has a large solid-solution limit for many alloying elements was used. Extreme small stress-hysteresis with about 10 MPa was obtained in the alloys which contain the interstitial elements (oxygen and nitrogen). In addition, the unique behaviors were observed during the stress-induced martensitic transformation in these alloys.

研究分野：金属組織学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金 超弾性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機能性材料として広く実用的に使用されている超弾性合金は一次相変態である応力誘起マルテンサイト変態とその逆変態を利用している。そのため、負荷と除荷における応力にはヒステリシスが必ず存在する。実用的な観点からはこの応力ヒステリシスは小さい方が有用な場合が多いことからこれまでにこのヒステリシス低減の試みが数多く行われてきた。その多くは合金の組成調整と内部組織の制御によるものである。本研究ではこれらとは異なる視点から応力ヒステリシスの低減を目指した。

本研究で着目した手法は、臨界現象によるマルテンサイト変態の二次相変態化である。最新の研究では弾性定数が低い極めて特殊な合金において、臨界現象による二次相変態化と低応力ヒステリシスが報告されている。本研究ではこのような弾性定数に由来する臨界応力の低下ではなく、不純物の添加による新たな現象の発現を試みた。

2. 研究の目的

一時相変態における不純物と臨界現象の関係は強磁性体の磁化反転現象において盛んに研究されている。しかし、形状記憶合金を始めとした金属材料分野においては報告がほとんどない。そこで本研究では多くの元素に対して固溶限界濃度が高いチタン系形状記憶合金を用い、多数の元素を不純物として添加し、臨界現象の発現とそれによる低応力ヒステリシス化について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

上述の通り、本研究ではチタン系形状記憶合金に対して不純物元素として Al、Sn、O、N を意図的に添加し、機械的応答と変態挙動を明らかにした。機械的応答についてはビデオ式変位計を用いた引張試験により行った。変態挙動については、引張変形中の表面起伏観察と X 線回折測定、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により行った。また、詳細な内部組織観察を透過電子顕微鏡 (TEM) により行った。

4. 研究成果

(1)

不純物元素を添加したいずれの合金においても、3 ナノメートル程度のドメイン状組織が TEM により観察された (図 1)。解析の結果、これは局所的にマルテンサイトと同様の格子変調が生じているものであり、研究代表者がこれまでに一部のチタン合金において報告している組織と一致していた。

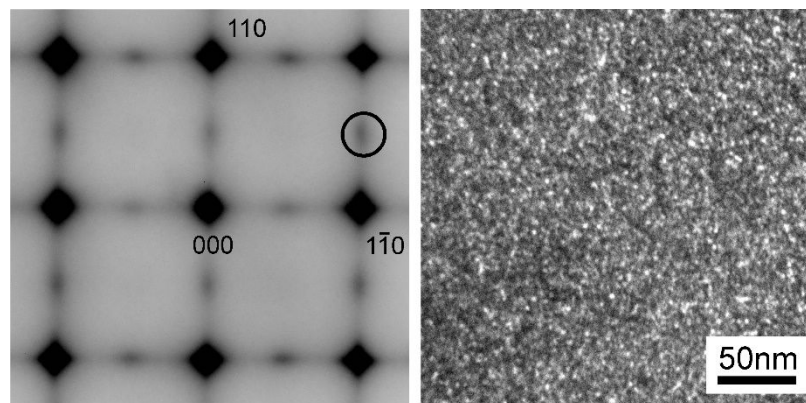


図 1 観察されたドメイン状組織 (Sn, Al 添加合金)

(2)

力学的応答を調査したところ、侵入型原子である酸素及び窒素を添加した合金ではヒステリシスの大きな低減が観察された。いずれの侵入型原子を添加した場合でもマルテンサイト変態温度の大きな低下がみられたがこれはこれまでの報告と一致していた。一方、置換型元素である Sn 及び Al を添加した合金においてはヒステリシスの低減は確認されなかった。

(3)

超弾性変形中の内部組織を調べたところ、侵入型原子を添加した合金では明瞭なマルテンサイトプレートは観察されなかった。また、X 線回折測定を行ったところ、マルテンサイト変態による回折ピークの「飛び」が観察されなかった。これらの結果は侵入型原子を添加した合金における超弾性が「二次相変態」的挙動に変化したことを示唆しており、応力ヒステリシスが低減した結果とも一致する。

一方、置換型原子を添加した合金では明瞭なマルテンサイトプレートが応力下で観察された。また、変態に伴う格子定数の「飛び」も観察されており、これらの合金では通常の一次相変態と

して超弾性が発現したことが分かった。

従って、本研究の目的であった、不純物原子を利用した臨界現象による低応力ヒステリシス化は侵入型原子を添加することで達成できることが分かった。置換型原子による応力ヒステリシスの低減が不十分だった理由については現在ところ不明である。下記の(4)と関係していると推測されるが、今後のさらなる研究が必要である。

(4)

本研究で注目した不純物添加合金では、応力ヒステリシスの低減以外にも以下の興味深い現象が観察された。

- ・等温マルテンサイト変態(加熱誘起正変態)
- ・形状記憶効果

等温マルテンサイト変態については侵入型原子添加合金と置換型原子添加合金のいずれの合金系においても観察された。この現象は室温で観察されたドメイン状組織が深く関与していると考えられる。すなわち、室温で観察されたドメイン状組織がマルテンサイト変態を抑制しており、加熱によってこのドメイン組織が消滅することで通常のマルテンサイト変態が生じるというものである。この機構の詳細についてはさらなる研究が必要と考える。

形状記憶効果は上記の加熱誘起正変態を用いて発現するものである。実用的にも興味深い現象であり、こちらも今後のさらなる研究が期待される。

<引用文献>

A. Kosogor, et al., Acta Mater., vol.66, 2014, 79-85.

M. Tahara, et al., Acta Mater., vol.59, 2011, 6208-6218.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Buasri, Hyun bo Shim, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto, H. Kanetaka, Y. Yamabe-Mitarai, H. Hosoda	4. 巻 97
2. 論文標題 Mechanical and Superelastic Properties of Au-51Ti-18Co Biomedical Shape Memory Alloy Heat-Treated at 1173 K to 1373 K	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advances in Science and Technology	6. 最初と最後の頁 141-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, S. Miyazaki, H. Hosoda	4. 巻 97
2. 論文標題 Role of Interstitial Oxygen Atom on Martensitic Transformation of Ti-Nb Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advances in Science and Technology	6. 最初と最後の頁 115-118
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 P.Sratong-on, M.Tahara, T.Inamura, V.Chernenko, H.Hosoda	4. 巻 27
2. 論文標題 Compression response of Ni-Mn-Ga/silicone composite and study of three-dimensional deformation of particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Smart Materials and Structures	6. 最初と最後の頁 85024
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-665X/aacdbf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yuri Shinohara, Yoshiki Matsumoto, Masaki Tahara, Hideki HOSODA, Tomonari Inamura	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of <001>-fiber texture in cold-groove-rolled Ti-Mo-Al-Zr biomedical alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 52-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mtla.2018.07.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Masaki、Hasunuma Kazuya、Ibaki Ryosuke、Inamura Tomonari、Hosoda Hideki	4. 巻 21
2. 論文標題 Microstructural Evolution in Metastable Ti?Mo?Sn?Al Alloy During Isothermal Aging	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 1900416 ~ 1900416
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.201900416	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Masaki、Inamura Tomonari、Kim Hee Young、Miyazaki Shuichi、Hosoda Hideki	4. 巻 257
2. 論文標題 Isothermal martensitic transformation behavior of Ti?Nb?O alloy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 126691 ~ 126691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.126691	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計41件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 Masaki Tahara, Nao Okano, Tomonari Inamura, Hosoda Hideki
2. 発表標題 Observation of slip deformation in stress-induced martensite single crystal of Ti-27mol%Nb alloy
3. 学会等名 Thermec2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryotaro Hara, Tahara Masaki, Inamura Tomonari, Hideki Hosoda
2. 発表標題 An in-situ observation of slip deformation in a compressed Ti-Mo-Al single crystal
3. 学会等名 Thermec2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Hosoda, Serizawa Rui, Toriyabe Ayano, Goto Kenji, Umise Akira, Tahara Masaki, Masato Sone, Takao Hanawa
2. 発表標題 Recent development of AuCuAl biomedical superelastic alloys
3. 学会等名 Thermec2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Minsoo Park, A. Umise, M. Tahara, Hajime Yamamoto, Kazuhiro Ito, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Effect of yttrium addition on phase constitution and mechanical properties of a Ti-Cr-Sn biomedical alloy
3. 学会等名 iLIM-3(The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Toriyabe, K. Goto, A. Umise, M. Tahara, T. Hanawa, H. Kanetaka, H. Hosoda
2. 発表標題 Microstructure and mechanical properties of Au-Cu-Al biomedical shape memory alloys containing Ag
3. 学会等名 iLIM-3(The 3rd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Umise, Koki Yamaji, Kenji Goto, Masaki Tahara, Takao Hanawa, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Martensitic Transformation and Mechanical Properties of AuCuAl Biomedical Superelastic Alloys Containing Phase
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Toriyabe, K. Goto, A. Umise, M. Tahara, T. Hanawa, H. Kanetaka, Hideki HOSODA
2. 発表標題 Grain Boundary Strengthening of AuCuAl Biomedical Shape Memory Alloy by Silver Addition
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Nohira, Kenji Goto, Akira Umise, Masaki Tahara, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Effect of Aging Treatment on Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-Au-Mo Biomedical Shape Memory Alloys
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Nohira, Kenji Goto, Akira Umise, Masaki Tahara, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Microstructure and Mechanical Properties of Near-eutectoid Ti-Au Biomedical Alloys
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryotaro Hara, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Slip deformation behavior of a stress-induced martensite single crystal in Ti-6Mo-10Al biomedical shape memory alloy
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryotaro Hara, Nao Okano, Daichi Minami, Tokuteru Uesugi, Yorinobu Takizawa, Kenji Higashi, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Transmission electron microscope observation of slip deformation in single-crystalline Ti-27mol%Nb biomedical shape memory alloy
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Umise, Koki Yamaji, Hayato Gunji, Kenji Goto, Masaki Tahara, Takao Hanawa, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Ductility Enhancement of AuCuAl Biomedical Shape Memory Alloys by Introducing FCC Phase
3. 学会等名 The 2018 MRS Fall Meeting & Exhibits (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideki Hosoda, Akira Umise, Kenji Goto, Masaki Tahara
2. 発表標題 Deformation Behavior of Stoichiometric Au ₂ CuAl
3. 学会等名 The 2018 MRS Fall Meeting & Exhibits (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 領, 南 大地, 上杉 徳照, 岩崎 真也, 田原 正樹, 細田 秀樹, 瀧川 順庸, 東 健司
2. 発表標題 第一原理計算による Ti-Cr-Al 形状記憶・超弾性合金の最適 組成設計
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林建太, 岩崎真也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Cr 生体用形状記憶合金の相と機械的性質に及ぼす Bi 添加の影響
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蓮沼和也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Mo 基形状記憶合金における等温 相の生成・成長挙動
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原遼太郎, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Mo-Al 合金単結晶における応力誘起マルテンサイト変態の結晶学的解析
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野平直希, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Au-Mo 合金の相と機械的性質に及ぼす時効熱処理の影響
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥谷部綾乃, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 埴隆夫, 細田秀樹
2. 発表標題 Ag-rich 相を有する Au-Cu-Al 生体用形状記憶合金の組織と機械的性質
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Minsoo Park, Akira Umise, Masaki Tahara, Hideki HOSODA
2. 発表標題 Effect of Y addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Cr-Sn alloys
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎真也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-W-Al合金の形状記憶特性に及ぼすW濃度および時効熱処理の影響
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 海瀬晃, 後藤研滋, 田原正樹, 堤祐介, 埴隆夫, 細田秀樹
2. 発表標題 AuCuAl 基生体用形状記憶合金の機械的性質と耐食性
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村田美美, 上田伊織, 田原正樹, 細田秀樹, 南大地, 上杉徳照, 瀧川 順庸, 東 健司
2. 発表標題 Ti-Nb-Al 三元系超弾性合金の設計と実験的検証
3. 学会等名 第163回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 林建太, 岩崎真也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Cr-Bi基形状記憶合金における相と機械的特性に及ぼすBi添加の影響
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野平直希, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 共析組成近傍Ti-Au基形状記憶合金の相と機械的性質
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥谷部綾乃, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 埴隆夫, 細田秀樹
2. 発表標題 Au-Cu-Al生体用形状記憶合金の組織と機械的性質に及ぼすAg添加の影響
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Minsoo Park, Akira Umise, Masaki Tahara, Hideki HOSODA
2. 発表標題 Effect of yttrium addition on microstructure and mechanical properties of Ti-Cr-Sn shape memory alloys
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩崎真也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-W-Al合金の形状記憶特性および機械的特性に及ぼす時効熱処理の影響
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 海瀬晃, 山路幸毅, 後藤研滋, 田原正樹, 堤祐介, 埴隆夫, 細田秀樹
2. 発表標題 Au-27Cu-18Al生体用超弾性合金の延性向上と耐食性評価
3. 学会等名 第1回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原遼太郎, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Mo-Al形状記憶合金単結晶の変形・変態挙動
3. 学会等名 チタン若手研究者・技術者交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野平直希, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Au-Mo 合金の形状記憶特性に及ぼす時効熱処理の影響
3. 学会等名 日本金属学会第15回ヤングメタラジスト研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鳥谷部綾乃, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 埴隆夫, 細田秀樹
2. 発表標題 Ag-rich fcc- 相の導入による Au-Cu-Al 生体用形状記憶合金の粒界強化
3. 学会等名 日本金属学会第15回ヤングメタラジスト研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 蓮沼和也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Mo-Sn-Al 形状記憶合金における等温 β 相の形成過程
3. 学会等名 日本金属学会第15回ヤングメタラジスト研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田原正樹
2. 発表標題 チタン系形状記憶合金のマルテンサイト変態
3. 学会等名 SMAシンポジウム2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田原正樹
2. 発表標題 Ti系形状記憶合金の内部組織とマルテンサイト変態
3. 学会等名 平成30年度チタンフォーラム第一回研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 海瀬晃，後藤研滋，田原正樹，塙隆夫，細田秀樹
2. 発表標題 Au-Cu-Al生体用形状記憶合金線材の拡散挙動と機械的性質
3. 学会等名 第164回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原正樹，蓮沼和也，細田秀樹
2. 発表標題 Ti-Mo基形状記憶合金の等温保持による内部組織変化と等温β相の生成
3. 学会等名 第164回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芦野 秀治，上杉 徳照，海瀬 晃，田原 正樹，細田 秀樹，瀧川 順庸，東 健司
2. 発表標題 第一原理計算によるAuCuAl合金のβ3[110]粒界における粒界強化元素の探索
3. 学会等名 第164回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野平直希, 後藤研滋, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 生体用Ti-Au-Mo合金の形状記憶・超弾性特性
3. 学会等名 第164回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎真也, 田原正樹, 細田秀樹
2. 発表標題 Ti-7.5Cr-7Al 超弾性合金の相と機械的性質に及ぼす時効熱処理の影響
3. 学会等名 第164回日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 海瀬晃, 後藤研滋, 田原正樹, 細田秀樹, 金高弘恭, 伊藤和博, 堤祐介, 塙隆夫
2. 発表標題 AuCuAl 生体用形状記憶合金の延性向上
3. 学会等名 学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製 共同研究プロジェクト(6大学連携プロジェクト)第3回公開討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----